

JP 08-509515

<p>94-358244/44 A97 D25 E17 UNIL 93.05.04 UNILEVER PLC *WO 9425562-A1 93.05.04 93EP-201291 (94.11.10) C11D 17/00, 1/66, 1/74, 3/20 Non-aq liquid detergent compsn. - comprises non-aq. liq. phase and ester of carboxylic acid and/or poly:carboxylic acid and alcohol for good dispersibility, etc. (Eng) C94-163505 N(AT AU BB BG BR BY CA CH CN CZ DE DK ES FI GB GE HU JP KG KP KR KZ LK LU LV MD MG MN MW NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SI SK TJ TT UA US UZ VN) R(AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE) Addnl. Data: VAN DER HOEVEN P C, PRESCOTT J UNILEVER NV (UNIL) 94.04.26 94WO-EP01289</p>	<p>A(12-W12A, 12-W12B) D(11-A2B2, 11-A3A4, 11-D7) E(10-C2F, 10-C4D5, 10-E4G, 10-E4K, 10-G2G1, 10-G2G2)</p> <p>of fabrics. ADVANTAGE The compsn. shows good dispersibility upon contact with water and/or that have good viscosity properties and/or have a low solidification point and/or low viscosity.</p> <p>PREFERRED COMPOSITION The dihydric alcohol is selected from ethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol and/or polypropylene glycol or 1-12C ether alcohol with 1-10C alkoxy gps. The sterically hindered alcohol is selected from trimethylol propane, pentaerythritol, polypentaerythritol and/or neopentyl glycol. The carboxylic acid or polycarboxylic acid contains 2-3C atoms. The alcohol has a degree of esterification of hydroxy gps. of more than 60%. The ester gps. are present in amts. of 0.01-50 wt.%. The compsn. further comprises a solid particulate phase dispersed in the non-aq. phase.</p> <p>PREFERRED PROCESS A process for preparing the compsn. comprises milling the</p>
<p>A non-aq. liquid detergent compsn. comprises a non-aq. liquid phase and an ester of a 1-6C carboxylic acid and/or polycarboxylic acid and an alcohol selected from dihydric alcohol, ether alcohol and sterically hindered alcohol. Also claimed is a process for preparing the compsn.</p> <p>USE The compsn. can be used for cleaning surfaces and washing</p>	<p> WO 9425562-A+</p>

(C) 1994 Derwent Information Ltd

<p>solid particulate phase and adding at least 25 wt.% of the amt. of ester. EXAMPLE A standard non-aq. liquid detergent compsn. comprising a non-aq. liquid phase and suspended particles was prepd. by using (wt.%): carbonate/calcium builder system (29), Na-perborate bleach-system (11.5), a structurant (Sipernat (RTM) D17) (3), minor ingredients, (anti-redeposition agents, optical whitener, blend of enzymes, perfumes, anti-foam) (a total of 4.7%), anionic surfactant dispersant (LAS acid) (6) and blend of nonionics 12 E 07/E3 (35.8%). After milling the compsn. to reduce the size of solid particles an extra 10 wt.% of an ester (propylene glycol diacetate) was added. The dispersibility, dissolution rate and prod. viscosity were measured. The prod. was found to have good dispersibility dissolution rate and prod. viscosity. (AJM) (32pp1917DwgNo.0/0)</p>	<p> WO 9425562-A</p>
--	----------------------

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509515

(43) 公表日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D 3/20		9546-4H	C 1 1 D 3/20
1/66		9546-4H	1/66
1/74		9546-4H	1/74
17/00		9546-4H	17/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願平6-523860	(71) 出願人	ユニリーパー・ナームローゼ・ベンノート シャープ
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)4月26日		オランダ国、3013・アー・エル・ロツテル ダム、ウエーナ・455
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)11月6日	(72) 発明者	フアン・デル・ホーベン、フィリツプス・ コルネリス
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 4 / 0 1 2 8 9		オランダ国、エヌ・エル-4841・イツク ス・ペー・プリンセンピーク、トーンスト ラート・8
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 2 5 5 6 2	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(87) 国際公開日	平成6年(1994)11月10日		
(31) 優先権主張番号	9 3 2 0 1 2 9 1 . 7		
(32) 優先日	1993年5月4日		
(33) 優先権主張国	欧州特許機構 (E P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体洗剤組成物

(57) 【要約】

非水性液相と、ゲル化特性を改善し、及び／または液相の粘度を低下させ、及び／または非水性液体の凝固点を下げ、及び／または低い粘度を有する酸とアルコールとのエステルとを含有する非水性液体洗剤組成物。

【特許請求の範囲】

1. 非水性液相、並びにC 1～6 カルボン酸及び／またはポリカルボン酸と二価アルコール、エーテルアルコール及び立体障害アルコールの中から選択されたアルコールとのエステルを含有する非水性液体洗剤組成物。

2. 二価アルコールがエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらの混合物の中から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. アルコールが1～10個のアルコキシ基を有するC 1～C 12アルコールを含むエーテルアルコールであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. 立体障害アルコールがトリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ポリペンタエリトリトール、ネオペンチルグリコール及びこれらの混合物の中から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

5. カルボン酸またはポリカルボン酸が2～3個の炭素原子を有することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の組成物。

6. アルコールが60%を上回るヒドロキシ基エステル化

度を有することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の組成物。

7. エステルが組成物の0.01～50重量%の量で存在することを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の組成物。

8. 非水性液相中に分散した粒状固相を更に含有することを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の組成物。

9. 非水性液相と、非水性液相中に分散した粒状固相とを含有する非水性液体洗剤組成物を製造する方法であって、非水性液相にC 1～6 カルボン酸またはポリカルボン酸とアルコールとのエステルを含有させ、前記粒状固相は微粉碎し、
の微粉碎後に全量の少なくとも25重量%のエステルを添加する方法。

【発明の詳細な説明】

液体洗剤組成物技術分野

本発明は、実質的に非水性の液体洗剤組成物、及び非水性液体洗剤組成物の製造方法に関する。非水性液体は、水を殆ど又は全く含まない液体である。

従来技術及び背景

非水性液体洗剤組成物は当業界では公知であり、幾つかの特許文献、例えば米国特許第4,316,812号、米国特許第4,874,537号及びヨーロッパ特許出願公開第0,484,095号に記載されている。非水性液体は、良好な洗浄力をもたらす液体洗剤濃縮方法を提供する。

非水性液体洗剤組成物は通常、分散液、溶液又はこれらの組み合わせとして内部に取り込まれた非水性液体相と、通常の洗剤成分と、使用目的に応じた添加剤（主に界面活性剤やビルダー）とを含んでなる。

液相はしばしば、非イオン界面活性剤を主成分として含んでいる。この界面活性剤は、洗剤成分のキャリアー液体として作用する他に、通常好ましくは更に洗剤活性特性を有しており、完全に又は一部界面活性剤成分として作用する。

非水性液体洗剤組成物のひとつの欠点は、該洗剤組成物が水と接触するとゲル化する傾向にあるため、分散性が損なわれ得ることである。このようなゲル化の問題は例えば、英国特許出願公開第2,169,613号に記載されており、ここでは、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが抗ゲル化剤として開示されている。英国特許出願公開第2,168,995号は酸末端非イオン界面活性剤を記載し、英国特許出願公開第2,177,716号はジカルボン酸をゲル化防止剤として記載し、抗ゲル化化合物の他の例（例えば低級脂肪族アルコール、グリコール及びポリエチレングリコール）は、ヨーロッパ特許出願公開第4,131,616号に記載されている。

非水性液体は更に高粘性であり得る。この問題は例えば、英国特許出願公開第2,200,366号で認識され、ここでは、液体の注入性（pourability）を増すために、脂肪酸のアルカリ土類金属塩又は亜鉛塩の使用が提案されている。

更には、非水性液体は特に低温で貯蔵すると、凝固し得る。

DD 120048号及びDD 120050号は、液

相と、エステル化して液相に溶解する有機錯体ビルダー（例えばトリエチルエステル、n-プロピルエステル、n-ブチルエステル、グリセリンエステル及びクエン酸ポリグリコールエステル）とを含んでなる均質な非水性液体組成物を開示している。この組成物は固体分散粒子相を含んでおらず、このため、液体で使用するべき成分の使用が液体非水性相に溶解する成分に限定される。

WO93/06201号（ヨーロッパ特許出願公開第534,298号）は、極性有機不活性剤を含浸させたゼオライトの非水性液体中での使用を開示している。含浸剤の例は、1～3個の炭素原子を有するカルボン酸と1～4個の炭素原子を含むアルコールとのエステル、及び酢酸と2～4個の炭素原子を有する第一アルコールとのエステルである。不活性剤は固相中に存在し、ゼオライト面に対する漂白剤安定化以外の機能はもたない。

ヨーロッパ特許出願公開第385,521号及びヨーロッパ特許出願公開第510,762号は、非水性液体中の溶媒としてのアルキル（又は脂肪族）カルボン酸低級アルキルエステルの使用を開示している。ヨーロッパ特許出願公開第510762号も、グリセリルトリアルキルカルボキ

シレートの使用を開示しており、グリセリルトリアセテートがその一例である。

非水性液体に成分を添加して、分散性を改善し及び／又は濃厚液相の粘度を下げ及び／又は非水性液体の凝固点を下げることがな所望される。

—今回、水と接触すると良好な分散性を示し及び／又は良好な粘性を示し及び／又は低い凝固点を有し及び／又は低い粘度を有する、特定のエステル材料を含む非水性液体洗剤組成物を製造できることが知見された。

発明の要約

従って、本発明では、非水性液相と特定のエステルとを含んでなる非水性液体洗剤組成物を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の好ましい態様は、非水性液相からなる非水性液体中への特定のエステル
の導入に関する。該エステルは以下の要件のひとつ以上に適合する：

1) エステルの流動点 (ASTM, アメリカ規格試験法、D 97 参照) は、好ま
しくは 25℃未満、更に好ましくは 15℃未満、最も好ましくは 5℃未満、特に
0℃未満であり、

2) エステルの誘電率は好ましくは 2.0 未満、更に好ましくは 1.5 未満、最も好
ましくは 1.2 未満、特に 1.0 未満であり、

3) アルコールのヒドロキシル基のエステル化度は好ましくは 60% 以上、更に
好ましくは 70% 以上、最も好ましくは 80% 以上、特に 90% 以上であり、

4) エステルの沸点は好ましくは 100℃より高く、

5) エステルの引火点は好ましくは 90℃より高く、更に好ましくは 100℃よ
り高く、

6) アルコールの沸点は好ましくは 75℃より高く、更に好ましくは 90℃より
高く、最も好ましくは 100℃より高く、及び／又は

7) エステルの室温 (25℃) での粘度は好ましくは 40 mPa · s (= cP)
以下、更に好ましくは 20 mPa · s 以下、最も好ましくは 10 mPa · s 以下
である。

エステル化合物の製造に適した酸材料は、C1-C6 カルボン酸及びポリカル
ボン酸である。酸材料は飽和でも不飽和でもよく、また直鎖でも分枝鎖でもよく
、また脂環式でも脂肪族でもよい。酸材料は好ましくは 1 個～4 個の炭素原子を
、更に好ましくは 2 個及び／又は 3 個の炭素原子

を含んでいる。最も好ましいカルボン酸は酢酸及びプロピオン酸である。更には
カルボン酸の混合物を使用してもよい。

カルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキ
サン酸、ヘプタン酸である。ポリカルボン酸の例は、琥珀酸及びクエン酸である
。

エステルの製造で使用するのに適したアルコール材料は、一価、又は二価、三

価もしくは四価アルコールのような多価アルコールである。アルコールが2個以上のヒドロキシ基を含んでいることが好ましい。アルコールは、以下の群の中から選択することができる：

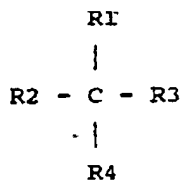
1) 二価アルコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール）や、（共に好ましくは2～10個、更に好ましくは2～4個のエチレングリコール基を含んでいる）ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、並びにこれらとC2-C5アルキレンオキシドとの化合物。好ましくは2～10モル、更に好ましくは2～4モルのアルキレンオキシドを使用する。更には、アルキレンオキシドと種々のアルコールとの混合物を使用してもよい。

二価アルコールの好ましい例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及び1,3-プロパンジオールである。

2) 1～10個のアルコキシ基を有するC1-C12アルコール、好ましくは1～4個のアルコキシ基を有するC1-C8アルコール、更に好ましくは2個～3個のアルコキシ基を有するC2-C4アルコールを含むエーテルアルコール。アルコキシ基をエトキシ基及び／又はプロポキシ基の中から選択することが好ましい。

エーテルアルコールの好ましい例は、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル及びジエチレングリコールヘキシルエーテルである。

3) 式：



（式中、R1-3は独立して、C1-C5（ヒドロキシ）アルキル（アルケニル）の中から選択され、R4は-H、-OH、及び（上記定義以外の）C1-C5（ヒドロキシ）アルキル（アルケニル）の中から選択される）で表される

アルコールの群の中から選択される立体障害アルコール。好ましくは R_1-R_4 は独立して、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、及び $-CH_2CH_2OH$ （注：定義により、アルコールは常に少なくとも1個の $-OH$ 基を含むものとする）の中から選択される。前記式のアルコールは好ましくは2個以上のアルコール基を、更に好ましくは3個以上のアルコール基を含んでいる。

立体障害アルコールの好ましい例は、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ポリペンタエリトリトール、ネオペンチルグリコール及びこれらの混合物である。側基としてクロライドを有するエステルを使用してもよい。但し、このような化合物は環境上の理由から好ましくはない。

群1)が、エステル製造のための好ましいアルコール群である。

エチレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化してもよいが、エチレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。エチレングリコールエステルの一例はエチレングリコールジアセテートである。

ポリエチレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、ポリエチレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。ポリエチレングリコールエステルの例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸又はこれらの混合物でキャップしたPEG 200及びPEG 400である。

プロピレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、プロピレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。プロピレングリコールエステルの例はプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジプロピオネート及びアセテートとプロピオネートとの混合物である。

ポリプロピレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、ポリプロピレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。ポリプロピレングリコールエステルの一例はポリプロピレングリコールジアセテートである。

エーテルアルコールのヒドロキシル基のエステル化度は好ましくは60%以上

であり、エーテルアルコールは例えば遊離カルボキシル基を含んでいない。エーテルアルコールをC1-C6アルキルモノカルボン酸とエステル化することが好ましい。エーテルアルコールのエステルの例は、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、又はジエチレングリコールブチルエーテルのアセテート又はプロピオネートエステルである。

立体障害アルコールは酢酸及び／又はプロピオン酸とエステル化することが好ましい。

最も好ましいエステルは、プロピレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、及びアセテートとプロパン-1,3-ジオールとのジエステルである。

液相の重量比として、エステルは一般に0.01重量%以上、好ましくは少なくとも0.1重量%、更に好ましくは少なくとも1重量%で、一般に50重量%以下、好ましくは40%重量以下、更に好ましくは30%重量以下、最も好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%

以下の量存在する。

従って、WO93/06201号（ヨーロッパ特許出願公開第534,298号に対応）とは異なり、本発明のエステルは（例えば少なくとも90重量%については）液相に存在し、WO93/06201号の含浸剤は固相に存在することは明白であろう。

組成物の重量比として、エステルは一般に、0.01重量%以上、好ましくは少なくとも0.1重量%、更に好ましくは少なくとも1重量%で、一般に40重量%以下、好ましくは35重量%以下、更に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下の量存在する。

非水性液体洗剤組成物の非水性液相は好ましくは、本発明のエステルと、非イオン界面活性剤材料とを2:1~1:30、更に好ましくは1:1~1:10、最も好ましくは1:2~1:5の重量比で含んでいる。

製品の形態

本発明の全ての組成物は液体洗浄製品である。本明細書において液体洗浄製品

とは、液体またはペースト形態、好ましくは大気圧下25℃で液体である製品を指す。それら

は、所期の用途に従って極めて広範囲の特定の形態で処方し得、(研磨剤を含むまたは含まない)硬質表面用クリーナーとして、手もしくは機械による食器洗い(皿、食器などの洗浄)用洗剤として、または、外科手術器具や義歯といった特殊洗浄製品の形態で処方し得る。また本発明の組成物は、繊維製品の洗浄及び/またはコンディショニング用の洗剤としても好ましく処方される。

従って本発明組成物は、所期の用途に従って選択される、対象物の洗浄及び/またはコンディショニングを助成する少なくとも1種の物質を含む。通常この物質は、界面活性剤、酵素、漂白剤、ビルダー、緩衝剤、殺菌剤、繊維柔軟化剤(繊維製品用)、及び研磨剤(硬質表面洗浄の場合)から選択される。勿論、多くの場合に、2種以上のこれらの物質が、関連製品形態に常用される他の成分と共に存在する。

本発明組成物が繊維製品洗浄製品である場合、それらは、非イオン性界面活性剤を含む液相と該液相中に分散された固相とを含み、固相は1種以上の、漂白剤、漂白活性化剤、ビルダー、研磨剤及び固体界面活性剤からなるのが好ましい。本発明組成物が他の用途、例えば食器洗い機に使用さ

れるならば、液相は、非イオン性界面活性剤のほかに追加の溶剤物質、例えばパラフィン、低分子量ポリエチレングリコールまたはエトキシ化ポリエチレングリコールを含むこともある。該製品の固相は通常は1種以上のビルダー、研磨剤及び固体界面活性剤を含む。

界面活性剤

界面活性剤が固体である場合、それらは通常は液相中に溶解または分散される。界面活性剤が液体である場合、それらは通常は液相の全部または一部を構成する。しかしながら、場合によっては界面活性剤は組成物中で相変化を起こし得る。通常、本発明組成物に使用される界面活性剤は“Surface Active Agents” Vol. I, Schwartz及びPerry, Inter

science 1949、並びに“Surface Active Agents” Vol. II, Schwartz, Perry及びBerch (Interscience 1958)、Manufacturing Confectioners CompanyのMcCutcheon division出版の“McCutcheon's Emulsifiers & Detergents”の最

新版、または“Tensid-Taschenbuch”、H. Stache, 第2版, Carl Hanser Verlag, Munchen & Wien, 1981に記載のクラス、サブクラス及び特定材料のいずれから選択し得る。

非イオン性界面活性剤

非イオン性洗剤界面活性剤は当分野において良く知られている。それらは一般に、例えば、アルキル基が約6～約12個の炭素原子を含むポリ（アルキルフェノール）；好ましくは8～20個の炭素原子を有する、第一級、第二級または第三級脂肪族アルコール（またはアルキルキャップが付加されたその誘導体）；アルキル基及びポリオキシプロピレン中に10～約24個の炭素原子を有するモノカルボン酸から誘導される有機疎水基と化学的に結合している、親水性ポリアルコキシレンまたはモノーもしくはジアルカノールアミド基からなる。更に、脂肪酸基のアルキル基が10～約20個の炭素原子を含み、アルキロイル基が1～3個の炭素原子を有する脂肪酸モノー及びジアルカノールアミドも一般的である。モノー及びジアルカノールアミド誘導体には、必要によって、後者の基と分子の疎水性

部分とを結合するポリオキシアルキレン部分があってもよい。ポリアルコキシレンを含む全ての界面活性剤において、ポリアルコキシレン部分は平均2～20個のエチレンオキシド基及び／またはプロピレンオキシド基からなるのが好ましい。後者の場合、とりわけ液相の全部または一部として使用するには、欧州特許出願公開第225,654号明細書に記載のものが特に好ましい。9～15個の炭

素原子を有する脂肪アルコールを3～11モルのエチレンオキシドと縮合した縮合生成物であるエトキシ化非イオン性界面活性剤も好ましい。かかる例としては、C₁₁₋₁₃アルコールと3～7モルのエチレンオキシドの縮合生成物が挙げられる。これらは、特に液相の全部または一部として、唯一の非イオン性界面活性剤としても使用し得るし、欧州特許出願公開第225,654号明細書に記載のものと組み合わせても使用し得る。

別のクラスの適当な非イオン性界面活性剤は、米国特許第3,640,998号；米国特許第3,346,558号；米国特許第4,223,129号；欧州特許出願公開第92,355号；欧州特許出願公開第99,183号；欧州特許出願公開第70,074号；欧州特許出願公開第70,0

75号；欧州特許出願公開第70,076号；欧州特許出願公開第70,077号；欧州特許出願公開第75,994号；欧州特許出願公開第75,995号；及び、欧州特許出願公開第75,996号のいずれかの明細書に記載のごときアルキル多糖（ポリグリコシド／オリゴ糖）からなる。

種々の非イオン性洗剤界面活性剤の混合物を使用することもできる。特に好ましいのは、洗剤非イオン性界面活性剤（例えば5～10のEOを含むアルコキシ化脂肪アルコール）と非洗剤非イオン性界面活性剤（例えば2～4のEO基を含むアルコキシ化アルコール）の併用である。

非イオン性洗剤界面活性剤と他の洗剤界面活性剤、例えばアニオン性、カチオン性または両性洗剤界面活性剤及び石鹼の混合物を使用することもできる。

組成物中の非イオン性界面活性剤のレベルは好ましくは組成物の1～90重量％、より好ましくは5～75重量％、最も好ましくは20～60重量％である。

アニオン性界面活性剤

適当なアニオン性洗剤界面活性剤の例としては、アルキル基中に10～18個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネートまたは第一級アルキルスルフェート、アル

キル基中に10～24個の炭素原子を有するアルキル及びアルキルエーテルスル

フェート、1～5個のエチレンオキシド基を有するアルキルエーテルスルフェート、及び、 C_{10-24} α -オレフィンにスルホン化し、スルホン化反応生成物を中和及び加水分解することにより製造されるオレフィンスルホネートのアルカリ金属、アンモニウムまたはアルキロールアミン塩、並びにこれらのアニオン性界面活性剤の全ての安定な遊離酸形態が挙げられる。

本発明組成物は液相中に分散されている固相を含む。本明細書に使用される「固相」なる用語は、組成物に添加されそこに固体形態で分散されている固相の物質であって、液相中で溶解する固体、及びそれらが分散された組成物を固化する（相変化を起こす）液相中のものを指すものとする。

非水性有機溶剤

一般的に、液相として選択するのに最も適した液体は、極性分子を有する有機材料である。特に、比較的親油性の部分と比較的親水性の部分、特に孤立電子対に富む親水性部分とを含むものはよく適合する傾向にある。これは、液体界面活性剤、特にポリアルコキシ化非イオン性界面活性

剤が液相に好ましいクラスの物質であるという知見に完全に従う。

更に、液相として使用するのに適した非界面活性剤としては、特により好ましいタイプの非界面活性剤と組み合わせる場合には他の種類のものを使用してもよいが、上述の好ましい分子形態を有するものが挙げられる。一般に非界面活性剤溶剤は、単独でも液体界面活性剤と組み合わせても使用し得る。前述のより好ましい範疇に含まれる分子構造を有する非界面活性剤溶剤としては、エーテル、ポリエーテル、アルキルアミン、及び脂肪アミン（特にジ-及びトリ-アルキル-及び/または脂肪-N-置換アミン）、アルキル（または脂肪）アミド並びにそのモノ-及びジ-~~N~~-アルキル置換誘導体、ケトン、アルデヒド、並びにグリセリドが挙げられる。特定の例としてはそれぞれ、ジ-アルキルエーテル、ポリエチレングリコール、アルキルケトン（例えばアセトン）、グリセロール、プロピレングリコール及びソルビトールが挙げられる。

親水性の低いまたは親水性でない多くの軽質溶剤がほとんどの系中にあり、若干ではあるがそれ自体不適合である。これらの例としては低級アルコール、例え

ばエタノールま

たは高級アルコール、例えばドデカノール、並びにアルカン及びオレフィンが挙げられる。しかしながらそれらは他の液体材料と併用し得る。

液相の比率

本発明組成物は（液体界面活性剤を含もうと含むまいと）、全組成物の少なくとも10重量%の量の液相を含むのが好ましい。該組成物中に存在する液相の量は、約100%、好ましくは約90%と高くてもよいが、ほとんどの場合、実際の量は組成物の20~70重量%、好ましくは35~60重量%である。

固体含有量

存在するならば、一般に製品の固体含有量は広範囲で変えることができ、例えば最終組成物の10~90重量%、通常は30~80重量%、好ましくは40~65重量%である。固相は粒状形態であり、300 μ 未満、好ましくは200 μ 未満、より好ましくは100 μ 未満、特に10 μ 未満の重量平均粒径を有すべきである。粒径は場合によってはミクロン以下でもよい。適当な粒径の材料を使用するか、適当な微粉碎装置内で全体を粉碎することにより、適正粒径を得ることができる。組成物を不可逆的に沈殿また

は固着させる固相の凝集を制御するため、凝集防止剤を含めることが好ましい。

他の成分

上述の成分に加え、多くの他の成分を液体洗浄製品中に配合し得る。かかる他の成分は極めて広範囲のものがあり、製品の所期の用途に従って選択される。しかしながら、繊維製品の洗浄及び／またはコンディショニング用の製品に最も多様性が見られる。かかる目的で使用される多くの成分が他の用途の製品にも使用される（例えば硬質表面クリーナー及び食器洗浄液）。

疎水性改質材料

疎水性改質分散剤（以降はHM剤と記す）を使用するならば、非水性液体洗浄組成物の物理的安定性が更に改善され、及び／または固化の問題を最少限に抑え得る。本発明においては、分散剤は、組成物を安定化することを主目的とする物

質である。HM剤は粒状物質であり、その外側表面は親水性を低下するように化学的に処理されている。

好ましいHM剤は、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有する。HM剤の量は、好ましくは組成

物の $0.1 \sim 10$ 重量%、より好ましくは $0.3 \sim 5$ 重量%、最も好ましくは $0.5 \sim 3$ 重量%である。

粒子表面にあるヒドロキシル基及び／またはカルボキシル基の数は疎水性改質処理によって低減されるのが好ましい。適当な反応としては親水性基のエステル化またはエーテル化が挙げられる。粒子表面にある親水性基の少なくとも 10% 、より好ましくは $40 \sim 95\%$ 、最も好ましくは $50 \sim 90\%$ が疎水性改質処理されるのが好ましい。完全に疎水性に改質するよりも一部疎水化するほうが好ましい。

HMシリカを含む分散剤を使用するのが好ましい。シリカ粒子の疎水性改質は、シリカ粒子の外側表面にある遊離ヒドロキシル基を短鎖アルキルまたはシリル基によって置換することを含むのが好ましい。表面のヒドロキシル基をメチル基で置換するのがより好ましい。

本発明の液体洗剤組成物の透明層の分離を更に著しく減らすためには、粒状金属酸化物を使用することが特に有利であることが判った。好ましい懸濁金属酸化物は $200 \sim 1,000 \text{ g/l}$ 、より好ましくは $250 \sim 800 \text{ g/l}$ 、特に $300 \sim 700 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $400 \sim 650 \text{ g/l}$ のバルク密度を有する。

金属酸化物は、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムから選択するのが好ましいが、最も好ましいのは酸化マグネシウムを使用することである。

金属酸化物の重量平均粒径は好ましくは $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $2 \sim 70 \mu\text{m}$ である。金属酸化物のレベル

は好ましくは組成物の0.1~7重量%、より好ましくは0.5~5重量%、最も好ましくは1~4重量%である。

洗浄カビルダー

洗浄カビルダーは、沈殿または金属イオン封鎖作用によって水の硬度の作用に対抗する物質である。それらは無機ビルダー及び有機ビルダーの両方からなり、リンを含むタイプとリンを含まないタイプとに分類されるが、環境問題が重視される場合には後者が好ましい。

一般に、無機ビルダーは種々のホスフェート、カーボネート、シリケート、ボレート、及びアルミノシリケート系物質、特にアルカリ金属塩形態からなる。これらの混合物を使用することもできる。

リン含有無機ビルダーの例としては、存在する場合には、水溶性塩、特にアルカリ金属のピロリン酸塩、オルトリン

酸塩、ポリリン酸塩及びホスホン酸塩が挙げられる。無機リン酸塩ビルダーの特定の例としては、トリポリリン酸、リン酸及びヘキサメタリン酸のナトリウム及びカリウム塩が挙げられる。

リン非含有無機ビルダーの例としては、存在する場合には、水溶性アルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩及びメタケイ酸塩、並びに結晶質及び非晶質アルミノケイ酸塩が挙げられる。特定の例としては（方解石種晶を含むまたは含まない）炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム及びカリウム、ケイ酸ナトリウム及びカリウム、並びにゼオライトが挙げられる。

有機ビルダーの例としては、アルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウムのシトレート、スクシネート、マロエート、脂肪酸スルホネート、カルボキシメトキシスクシネート、ポリアセテート、カルボキシレート、ポリカルボキシレート、アミノポリカルボキシレート、ポリアセチルカルボキシレート、及びポリヒドロキシルスルホネートが挙げられる。特定の例としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、オキシニコハク酸、メリト酸、ベンゼンポリカルボン酸及びクエン酸のナトリウム、カリウム、リ

チウム、アンモニウム及び置換アンモニウム塩が挙げられる。他の例として、Monsantoから商品名Dequestで市販されているような有機ホスホネート系金属イオン封鎖剤が挙げられる。

他の適当な有機ビルダーとしては、ビルダー特性を有することが公知の高分子量ポリマー及びコポリマー、例えば適当なポリアクリル酸、ポリマレイン酸及びアクリル／マレイン酸コポリマー並びにそれらの塩、例えばBASFによってSokalan（商標）で市販されているものが挙げられる。ビルダーのレベルは好ましくは組成物の0～60重量％、より好ましくは5～50重量％、最も好ましくは10～40重量％である。

解膠剤

本発明の組成物は1種以上の解膠剤を含むのが好ましい。原則として、解膠試験を満足するという条件で任意の物質を解膠剤として使用することができるが、欧州特許出願公開第266 199号明細書（Unilever）に記載のグループから選択される。前記特許明細書の内容、特に解膠剤の定義は参照により本明細書に包含されるものとする。物質の解膠剤として作用する能力は、固相／液相の組

合せに一部依存する。しかしながら、解膠剤を酸として添加することは特に好ましい。

解膠剤の典型的な例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及びステアリン酸のごときアルカン酸、トリクロロ酢酸及びトリフルオロ酢酸のごときそれらのハロゲン化誘導体、並びにアルキル（例えばメタン）スルホン酸及びアラルキル（例えばパラトルエン）スルホン酸が挙げられる。

適当な無機鉱酸及びそれらの塩の例としては、塩酸、炭酸、亜硫酸、硫酸及びホスホン酸；硫酸一水素カリウム、硫酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素ナトリウム、ピロリン酸二水素カリウム、三リン酸一水素四ナトリウムが挙げられる。

例えばギ酸、乳酸、アミノ酢酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、ニコチン酸、アスコルビン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、及びアミノホスホン酸、並

びに長鎖脂肪酸、例えばオレイン酸、ラウリン酸などの他の有機酸を解膠剤として使用することもできる。過カルボン酸や過スルホン酸などの過酸を使用することもできる。

酸解膠剤は更に無機酸及び有機酸の無水物を含むルイス酸でもよい。かかる例としては、無水酢酸、無水マレイン

酸、無水フタル酸、無水コハク酸、及び五酸化二リンが挙げられる。

「脂肪」アニオンは極めて適当な解膠剤であり、特に好ましいクラスの解膠剤はアニオン性界面活性剤からなる。アルカリまたは他の金属の塩であるアニオン性界面活性剤を使用し得るが、特に好ましいのは遊離酸形態のアニオン性界面活性剤である。かかるアニオン性界面活性剤としては、Schwartz及びPerry、Schwartz Perry及びBerch、McCutcheon's、Tensid-Taschenbuchによる、前述の界面活性剤の一般参考文献に記載のクラス、サブクラス及び特定の形態のもの、並びに遊離酸形態のかかる界面活性剤が挙げられる。本明細書には既に多くのアニオン性界面活性剤を記載してある。

特に、好ましいサブクラス及び例としては、 C_{10-22} 脂肪酸及びそのポリマー、 C_{8-18} アルキルベンゼンスルホン酸、 C_{10-18} アルキルまたはアルキルエーテルスルホン酸モノエステル、 C_{12-18} パラフィンスルホン酸、脂肪酸スルホン酸、ベンゼン-、トルエン-、キシレン-、及びクメンスルホン酸などが挙げられる。特に好ましいのは C_{12}

線状アルキルベンゼンスルホン酸である。

更に双性イオン系界面活性剤も解膠剤として使用し得る。これらも前述の界面活性剤一般参考文献に記載されている。一例としてはレシチンが挙げられる。

本発明組成物中の解膠剤のレベルは前述の欧州特許出願公開第266,199号明細書に記載の手段によって最適化し得るが、かなり多くの場合で、少なくとも0.01重量%、通常は0.1重量%、好ましくは少なくとも1重量%であり、15重量%と高くてもよい。最も実用的には、解膠剤の量は最終組成物を基準

にして2～12重量%、好ましくは4～10重量%である。しかしながら、驚くべきことに、安定性を得るために本発明の組成物中にポリマー材料を存在させると、高レベルの解膠剤の必要性が低下することが見いだされた。

漂白剤系

漂白剤には、アルカリ金属次亜ハロゲン酸塩、例えば次亜塩素酸塩の形態で提供されるものなど、ハロゲン系、特に塩素系漂白剤が含まれる。繊維製品洗浄への適用では、好ましくは漂白剤前駆体を伴った、例えば無機過酸塩の形態か、またはペルオキシ酸化合物の形態の酸素系漂白剤が

好ましい。

無機過酸塩漂白剤の場合、活性剤が漂白をより低温で、即ち周囲温度から約60℃までの温度においてより有効とし、その結果このような漂白剤系は通常低温漂白剤系として公知であり、当業者にも良く知られている。過ホウ酸ナトリウムなどの無機過酸塩は一水和物も四水和物も活性酸素を溶液中へ放出するべく機能し、活性剤は普通1個以上の反応性アシル残基を有する有機化合物であり、前記アシル残基はペルオキシ漂白剤単独の場合より低温でより有効な漂白作用を実現する過酸の生成を惹起する。ペルオキシ漂白剤化合物対活性剤の重量比は約20:1から約2:1、好ましくは約10:1から約3.5:1である。漂白剤系、即ちペルオキシ漂白剤化合物及び活性剤の量は液体総量の約5重量%から約35重量%まで様々であり得るが、漂白剤系を構成する成分は約6～約30%の量で用いることが好ましい。即ち、組成物中のペルオキシ漂白剤化合物の好ましいレベルは約5.5～約27重量%であり、一方活性剤の好ましいレベルは約0.5～約14重量%で、最も好ましくは約1～約7重量%である。

適当なペルオキシ漂白剤化合物の典型例には、アルカリ

金属過ホウ酸塩の四水和物と一水和物との両方、アルカリ金属過炭酸塩、過ケイ酸塩及び過リン酸塩が有り、なかでも過ホウ酸ナトリウムが好ましい。

組成物に漂白剤または漂白剤系のための安定剤を含有させることが特に好ましく、この安定剤とは例えばエチレンジアミンテトラメチレンホスホネート及びジ

エチレントリアミンペンタメチレンホスホネート、または先に述べた *Deques* シリーズなどの、他の適当な有機ホスホン酸もしくはその塩である。上記安定剤は酸の形態で、またはカルシウム、マグネシウム、亜鉛またはアルミニウム塩などの塩の形態で用い得る。安定剤は組成物の約1重量%以下、好ましくは約0.1~約0.5重量%のレベルで存在させ得る。

本発明者等は、グリセロールトリアセテート及びエチリデンヘプタノエートアセテート、イソプロペニルアセテート等といった液体漂白剤前駆体も液相構成物質として適当に機能し、即ち例えば粘度制御のための低級アルコール、パラフィン、グリコール及びグリコールエーテル等といった比較的高揮発性の付加的溶媒の必要性を排除または低減することも発見した。

様々なその他の成分

その他の成分には、繊維製品コンディショニング剤、酵素、香料〔脱臭香料 (*deoperfumes*) を含む〕、殺微生物剤、着色剤、蛍光剤、よごれ懸濁化剤 (再付着防止剤)、腐食抑制剤、酵素安定剤及び気泡抑制剤など、液体洗浄剤中に用い得る残余成分が含まれる。

繊維製品洗浄用液体または濯ぎコンディショナー中に用い得る繊維製品コンディショニング剤には、繊維製品柔軟化クレーなどの繊維製品柔軟化物質、第四アンモニウム塩、イミダゾリニウム塩、脂肪アミン及びセルラーゼなどが有る。本発明による液体中に用い得る酵素には、タンパク質分解酵素、澱粉分解酵素及び脂質分解酵素 (リパーゼ) が含まれる。様々な種類のタンパク質分解酵素及び澱粉分解酵素が当業者に公知であり、かつ市販されている。それらの酵素は“小球 (*prills*)”、“マルメ (*marumes*)” または懸濁液として含有させ得る。

本発明による液体洗浄剤中に用い得る蛍光剤は周知のものであり、そのような蛍光剤の多くは市販されている。それらの蛍光剤は普通そのアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩の形態で供給及び使用される。洗剤組成物中に用いる

1種以上の蛍光剤の総量は通常、組成物の0.02~2重量%とする。

液体洗浄剤に再付着防止剤を含有させることが所望である場合、その量は通常液体組成物全体の約0.1～約5重量%、好ましくは約0.2～約2.5重量%とする。好ましい再付着防止剤には、糖及びセルロースのカルボキシ誘導体、例えばナトリウムカルボキシメチルセルロース、アニオン性高分子電解質、特に脂肪族カルボキシレートポリマー、または有機ホスホネートが含まれる。

水

本発明の組成物は実質的に非水性であり、即ち自由水を僅かしか、または全く含有せず、含有する場合その量は好ましくは組成物全体の5重量%以下であり、好ましくは3重量%未満、特に1重量%未満である。含水量が高いほど、粘度が上昇しすぎ、または硬化さえ生起する恐れが増大することが判明した。

使用

本発明による組成物は幾つかの洗浄用途、例えば表面の洗浄及び繊維製品の洗浄に用い得る。繊維製品の洗浄には、好ましくは0.1～10%、更に好ましくは0.2～2%

の本発明の非水性洗剤組成物を含有する水性液体を用いる。

製造法

製造時、いずれの材料も乾燥しており、かつ（水和可能な塩の場合）低水和状態に有ること、即ち組成物中に用いるのであれば例えば無水リン酸塩ビルダー、過ホウ酸ナトリウム一水和物及び乾燥方解石研磨剤などとするのが好ましい。

好ましい一方法では、乾燥した、実質的に無水の固体を乾燥した容器内で液相と混合する。解膠物質を用いる場合は該物質を、好ましくは固体添加前の液相と一少なくとも部分的に一混合する。固体の沈降率を最低に抑えるべく、得られた混合物を鍊磨ミルまたはミルの組み合わせ、例えばコロイドミル、コランダムディスクミル、水平または垂直攪拌ボールミルに通して0.1～100 μ m、好ましくは0.5～50 μ m、理想的には1～10 μ mの粒径を実現する。上記のようなミルの好ましい組み合わせは、まずコロイドミルで次に水平ボールミルであり、なぜならこれらのミルは、最終生成物において狭い粒径分布域を実現するのに必要な条件下に作動可能であるからである。当然ながら、所望の粒径を既に有

する粒状物質にこの操作を施す

必要は無く、前記のような物質は所望であれば後の製造段階に添加し得る。

上記微粉碎操作の際、エネルギー入力が生産物の温度を上昇させ、かつ固体成分の粒子内または粒子間に捕捉されていた空気を逃がす。従って、熱に敏感な成分はいずれも微粉碎段階とこれに続く冷却ステップとの後に生産物に混入することがきわめて望ましい。また、(普通少量である)上記のような成分を添加する前の生産物、及び場合によっては他の任意の製造段階の生産物を脱気することも望ましいことであり得る。微粉碎及び冷却後の段階に添加し得る典型的な成分は香料及び酵素であるが、最終組成物中に存在させることが望ましい場合の有る、高温に敏感な漂白剤成分や揮発性溶媒成分も含み得る。しかし、揮発性物質は任意の脱気ステップ後に導入することが特に好ましい。適当な冷却設備(例えば熱交換機)及び脱気設備は当業者に公知である。

本発明者等は、固体粒子を含む非水性液体の微粉碎後に少なくとも数種の本発明のエステルを添加することから成る、非水性液体洗剤組成物を製造する好ましい方法を見出した。驚くべきことに、この方法は微粉碎操作を、より少

ないエネルギーの消費下により短時間でより小さい固体粒子をもたらし、より効率的なものとする。

従って、本発明の更に別の態様は、非水性液相とこの非水性液相中に分散した粒状固相とを含有する非水性液体洗剤組成物を製造する方法に係わり、この方法では非水性液相にC 1～6 カルボン酸またはポリカルボン酸とアルコールとのエステルを更に含有させ、その際粒状固相を微粉碎し、この微粉碎後に少なくとも25重量%の前記エステルを添加する。

好ましくは、上記エステルはその全量の40重量%以上、好ましくは少なくとも50重量%、更に好ましくは少なくとも75重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%を微粉碎ステップ後に添加する。

当然ながら、本発明の方法で用いる設備は総て好ましくは完全に乾燥しているべきであり、いかなる洗浄作業後にも特別の注意を払うべきである。後に用いる

貯蔵及び包装設備にも同じことが該当する。

実施例

炭酸塩／方解石ビルダー系（29.0%）、過ホウ酸ナトリウム漂白剤系（11.5%）、構造化剤（S i p e r n a t D 17；3.0%）、幾つかの微量成分、即ちポリマー性再付着防止剤、蛍光増白剤、酵素混合物（リパーゼ、プロテアーゼ及びアミラーゼ）、香料、シリコン油を主成分とする消泡剤（併せて4.7%）、アニオン界面活性剤分散剤（L A S 酸；6.0%）及びノニオン界面活性剤 C 10～12 E O 7 / E 3 の混合物（35.8%）を（最終組成物、即ち本発明のエステルを含有する最終組成物の）重量に基づく量で用いて、非水性液相及び懸濁粒子を含有する標準的な非水性液体洗剤組成物を調製した。

（組成物を微粉碎して固体粒子の粒径を低下させることを含めて）液体製造後、更に（最終組成物、即ち本発明のエステルを含有する最終組成物の）10重量%の本発明によるエステルを組成物に添加し、（濃縮物及び希釈物の）分散性、溶解度、及び生成物の粘度を測定した。結果を次表に示す。

生成物と水との重量比4：1の濃縮混合物の分散性を、100ml容ビーカー内での8ml（=10g）の混合物の電磁攪拌機による攪拌度として決定及び表示した。分散性は5段階評価、即ち0＝非常に容易、0.5＝容易、1＝普通、1.5＝困難、及び2＝分散不能で判定した。

生成物と水との重量比1：2の希釈混合物の分散性を、100ml容ビーカー内での8ml（=10g）の混合物の電磁攪拌機による攪拌度として決定及び表示した。分散性は5段階評価、即ち0＝非常に容易、0.5＝容易、1＝普通、1.5＝困難、及び2＝分散不能で判定した。

溶解度は、100ml容ビーカーに入れた10gの生成物を2.5lの水道水（最終濃度4g/l）と共に電磁攪拌機で速度300rpmで攪拌し、室温（25℃）で5分経過後に溶解した重量%を測定することにより決定した。

標準的組成物に更に 10%添加した物質	濃縮物の 分散性	稀釈物の 分散性	溶解度(5分 後溶解%)	21s ⁻¹ の生成物 粘度 (Pas)
本来のノニオン界面 活性剤(=追加添加物 無し)	1	2	45	1.08
プロピレングリコール ジアセテート	1	0.5	80	0.98
プロパンジオール ジアセテート	1	1	>70	1
プロピレングリコール ジプロピオネート	2	0	65	0.89
エチレングリコール ジアセテート	0.5	1	85	1.09
ジエチレングリコール ジアセテート	1	0.5	70	1.04
トリエチレングリコール ジアセテート	1	0.5	90	1.10
2-ブトキシエチレン グリコールモノアセテ ート(エーテルエステル)	1.5	1.5	50	1.11

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年3月23日

【補正内容】

34条補正

3) アルコールのヒドロキシル基のエステル化度は好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上、最も好ましくは80%以上、特に90%以上であり、

4) エステルの沸点は好ましくは100℃より高く、

5) エステルの引火点は好ましくは90℃より高く、更に好ましくは100℃より高く、

6) アルコールの沸点は好ましくは75℃より高く、更に好ましくは90℃より高く、最も好ましくは100℃より高く、及び／又は

7) エステルの室温(25℃)での粘度は好ましくは40mPa・s (=cP) 以下、更に好ましくは20mPa・s 以下、最も好ましくは10mPa・s 以下である。

エステル化合物の製造に適した酸材料は、C1-C6カルボン酸及びポリカルボン酸である。酸材料は飽和でも不飽和でもよく、また直鎖でも分枝鎖でもよく、また脂環式でも脂肪族でもよい。酸材料は好ましくは1個～4個の炭素原子を、更に好ましくは2個及び／又は3個の炭素原子を含んでいる。最も好ましいカルボン酸は酢酸及びプロピオン酸である。更には、カルボン酸の混合物を使用しても

よい。

カルボン酸の例は、辛酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸及びヘキサン酸である。ポリカルボン酸の例は、琥珀酸及びクエン酸である。

エステルの製造で使用するのに適したアルコール材料は、一価アルコール、又は二価、三価もしくは四価アルコールのような多価アルコールである。アルコールが2個以上のヒドロキシル基を含んでいることが好ましい。アルコールは、以下の群の中から選択される：

エチレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化してもよいが、エチレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。エチレングリコールエステルの一例はエチレングリコールジアセテートである。

ポリエチレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、ポリエチレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。ポリエチレングリコールエステルの例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸又はこれらの混合物でキャップしたPEG 200及びPEG 400である。

プロピレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、プロピレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。プロピレングリコールエステルの例はプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジプロピオネート、及びアセテートとプロピオネートとの混合物である。

ポリプロピレングリコールを1個のカルボン酸とエステル化することができるが、ポリプロピレングリコールを2個のカルボン酸とエステル化することが好ましい。ポリプロピレングリコールエステルの一例はポリプロピレングリ

コールジアセテートである。

8. 非水性液相と、非水性液相中に分散した粒状固相とを含有する非水性液体洗剤組成物を製造する方法であつて、非水性液相にC 1〜6カルボン酸またはポリカルボン酸とアルコールとのエステルを含有させ、前記粒状固相は微粉碎し、この微粉碎後に全量の少なくとも25重量%のエステルを添加する方法。

【手続補正書】特許法第1-84条の8

【提出日】1995年5月31日

【補正内容】

1) 二価アルコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール）や、（共に好ましくは2〜10個、更に好ましくは2〜4個のエチレングリコール基を含んでいる）ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、並

びにこれらとC 2-C 5アルキレンオキシドとの化合物。好ましくは2~10モル、更に好ましくは2~4モルのアルキレンオキシドを使用する。更には、アルキレンオキシドと種々のアルコールとの混合物を使用してもよい。

二価アルコールの好ましい例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及び1, 3-プロパンジオールである。

2) 1~4個のアルコキシ基を有するC 1-C 8アルコール、好ましくは2~3個のアルコキシ基を有するC 2-C 4アルコールを含むエーテルアルコール。アルコキシ基をエトキシ基及び/又はプロポキシ基の中から選択することが好ましい。

エーテルアルコールの好ましい例は、ジエチレン

グリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル及びジエチレングリコールヘキシルエーテルである。

3) トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ポリペンタエリトリール、ネオペンチルグリコール及びこれらの混合物の中から選択される立体障害アルコール。側基としてクロライドを有するエステルを使用してもよい。但し、このような化合物は環境上の理由から好ましくはない。

群1)が、エステル製造のための好ましいアルコール群である。

請求の範囲

1. 非水性液相を含有し、かつC 1~6カルボン酸及び/またはポリカルボン酸と、二価アルコール、1~4個のアルコキシ基を有するエーテルC₁₋₈アルコール、並びにトリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ポリペンタエリトリール、ネオペンチルグリコール及びこれらの混合物の中から選択された立体障害アルコールの中から選択されたアルコールとのエステルを含有する非水性液体洗剤組成物。

2. 二価アルコールがエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらの混合物の中から選択され

ることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. アルコールがジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル及びジエチレングリコールヘキシルエーテルの中から選択されたエーテルアルコールであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. カルボン酸またはポリカルボン酸が2〜3個の炭素原子を有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の組成物。

5. アルコールのヒドロキシ基のエステル化度が60%を上回ることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の組成物。

6. エステルが組成物の0.01〜50重量%の量で存在することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の組成物。

7. 非水性液相中に分散した粒状固相を更に含有することを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Appl. No. PCT/EP 94/01289
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D17/00 C11D1/66 C11D1/74 C11D3/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 562 556 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 11 October 1985 see page 1, line 29 - page 2, line 11 see page 6, line 8 - line 33 see page 8, line 11 - line 13; claims ---	1-3,5-9
X	WO,A,93 06201 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 1 April 1993 cited in the application see page 6, paragraph 2; claims 3-12; table 2 ---	1
X	EP,A,0 385 521 (UNILEVER NV) 5 September 1990 cited in the application see page 4, line 52 - line 56 see page 6, line 33 - line 35 ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 August 1994		Date of mailing of the international search report 23. 08. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Appl. No.
PCT/EP 94/01289

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 340 989 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 8 November 1989 see page 11, line 38 - line 49; claims; table 4 ---	1-9
A	GB,A,2 061 997 (DAVID F. CLEAVER) 20 May 1981 see the whole document ---	1
A	DATABASE WPI Week 8716, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-112178 & JP,A,62 057 491 (NIPPON OILS & FATS KK) 13 March 1987 see abstract ---	1
A	US,A,4 874 537 (PETERSON ET AL.) 17 October 1989 cited in the application see column 3, line 65 - column 4, line 6 -----	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.